

LEAD-FREE SOLDER ALLOY

Patent number: JP9094687

Publication date: 1997-04-08

Inventor: MURATA TOSHIICHI; NOGUCHI HIROSHI; KISHIDA SADAQ;
TAGUCHI NARUTOSHI; ASANO SHOZO; OISHI MAKOTO

Applicant: SENJU METAL IND CO LTD;; MATSUSHITA ELECTRIC IND
CO LTD

Classification:

- **international:** B23K35/26; H05K3/34

- **european:**

Application number: JP19950275029 19950929

Priority number(s):

[Report a data error here](#)

Abstract of JP9094687

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lead-free solder alloy which may be lowered in soldering temp., does not impart thermal damage to electronic parts and does not peel after soldering and is easily plastically workable to a wire shape as the alloy has adequate mechanical strength and elongation rate.

SOLUTION: This lead-free solder alloy consists of 7 to 10wt.% Zn, 0.1 to 3.5wt.% Ag and/or 0.1 to 3wt.% Cu and the balance Sn. The lead-free solder alloy is otherwise formed by adding >=1 kinds selected from 0.5 to 6wt.% Bi and 0.5 to 3wt.% In to the alloy. Further, the lead-free solder alloy is formed by adding 0.001 to 1wt.% P to these alloys.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-94687

(43)公開日 平成9年(1997)4月8日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|--------------|--------|
| B 23 K 35/26 | 310 | | B 23 K 35/26 | 310 A |
| H 05 K 3/34 | 512 | 7128-4E | H 05 K 3/34 | 512 C |

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全4頁)

| | |
|----------------------------|--|
| (21)出願番号 特願平7-275029 | (71)出願人 千住金属工業株式会社 東京都足立区千住橋戸町23番地 |
| (22)出願日 平成7年(1995)9月29日 | (71)出願人 000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地 |
| | (72)発明者 村田 敏一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内 |
| | (72)発明者 野口 博司 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内 |
| | 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】 鉛フリーはんだ合金

(57)【要約】

【目的】 Sn主成分の鉛フリーはんだ合金であるにもかかわらず、溶融温度が183°C±30°Cという従来のSb-Pb共晶合金に近いため、はんだ付け温度を低くすることができ、電子部品に熱損傷を与えることがない。また適当な機械的強度と伸び率を有しているため、はんだ付け後に剥離を起こすことがなく、しかも線状への塑性加工も容易に行える。

【構成】 Zn 7~10重量%、Ag 0.1~3.5重量%および/またはCu 0.1~3重量%、残部Snから成る鉛フリーはんだ合金であり、またこの合金にBi 0.5~6重量%、In 0.5~3重量%から選ばれた1種以上を添加した鉛フリーはんだ合金であり、さらにまたこれらの合金にPを0.001~1重量%添加した鉛フリーはんだ合金である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Zn 7～10重量%並びに Ag 0.1～3.5重量%および／または Cu 0.1～3重量%、残部 Sn からなることを特徴とする鉛フリーはんだ合金。

【請求項2】 Zn 7～10重量%並びに Ag 0.1～3.5重量%および／または Cu 0.1～3重量%、さらに Bi 0.2～6重量%、 In 0.5～3重量%のうちから選ばれた1種以上が添加され、残部 Sn からなることを特徴とする鉛フリーはんだ合金。

【請求項3】 前記合金には、 P が0.001～1重量%添加されていること特徴とする請求項1乃至2記載の鉛フリーはんだ合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、鉛を全く含有せず、しかも電子部品のはんだ付けに適したはんだ合金に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子機器のはんだ付けに用いられるはんだ合金としては、 $Sn-Pb$ 合金が一般的であり、古来より長い間使用されてきていた。 $Sn-Pb$ 合金は、共晶組成(63Sn-Pb)の融点が183°Cという低いものであり、そのはんだ付け温度は230～240°Cという熱に弱い電子部品に対しては熱損傷を与えることがない温度である。しかも $Sn-Pb$ 合金は、はんだ付け性が極めて良好であるとともに、適当な柔軟性を有しているため、はんだ付け後、はんだ付け部に衝撃が加えられても、それを緩和して剥離させにくくし、さらに鍍付け用に適した線状加工もしやすいという優れた特長をしている。

【0003】 一般に、テレビ、ビデオ、ラジオ、テープレコーダー、コンピューター、複写機のような電子機器は、故障したり、古くなつて使い勝手が悪くなつたりした場合は、廃棄処分される。これらの電子機器は、外枠やプリント基板がプラスチックのような合成樹脂であり、また導体部やフレームが金属製であるため、焼却処分ができず、ほとんどが地中に埋められている。

【0004】 ところで近年、ガソリン、重油等の石化燃料の多用により、大気中に硫黄酸化物が大量に放出され、その結果、地上に降る雨は酸性雨となっている。酸性雨は地中に埋められた電子機器のはんだを溶出させて地下に染み込み、地下水を汚染するようになる。このように鉛を含んだ地下水を長年月飲用していると、人体に鉛分が蓄積され、鉛毒を起こす虞が出てくる。このような機運から、電子機器業界では鉛を含まないはんだ、所謂「鉛フリーはんだ合金」の出現が望まれてきている。

【0005】 従来より鉛フリーはんだ合金として Sn 主成分の $Sn-Ag$ や $Sn-Sb$ 合金はあった。 $Sn-Ag$ 合金は、最も融点の低い組成が $Sn-3.5Ag$ の共晶組成で、融点が221°Cである。この組成のはんだ合

金のはんだ付け温度は260～280°Cというかなり高い温度であり、この温度ではんだ付けを行うと熱に弱い電子部品は熱損傷を受けて機能劣化や破壊等を起こしてしまうものである。また $Sn-Sb$ 合金は、最も融点の低い組成が $Sn-5Sb$ であるが、この組成の溶融温度は、固相線温度が235°C、液相線温度が240°Cという高い温度であるため、はんだ付け温度は、さらに高い280～300°Cとなり、やはり熱に弱い電子部品を熱損傷させてしまうものである。

【0006】 このように $Sn-Ag$ 合金や $Sn-Sb$ 合金は溶融温度が高いため、これらの合金の溶融温度を下げる手段を講じたはんだ合金が多数提案されている。

(参照：特開平6-15476号公報、同6-344180号公報、同7-1178号公報、同7-40079号公報、同7-51883号公報)

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの合金は融点を下げるために、 Bi や In を多量に添加しており、その結果、新たに別の問題が生じていた。つまり Bi を多量に添加すると、溶融温度は下がるもののはんだ合金が非常に硬く、しかも脆くなってしまい、はんだ合金を線状に塑性加工できなくなったり、はんだ付け後、はんだ付け部に少しの衝撃が加わっただけで簡単に剥離してしまったりするものであった。また In も融点を下げるのに効果はあるが、 In の価格が非常に高いため、はんだ合金には大量に添加できない。

【0008】

【課題を解決するための手段】 Sn 主成分で $Sn-Pb$ 合金の共晶に近い溶融温度を有する合金では、 $Sn-Zn$ 合金の共晶組成 $Sn-9Zn$ が199°Cという他の Sn 主成分のはんだ合金に比べて比較的低い溶融温度であるが、このはんだ合金は機械的強度、特に引張り強度があまり強くない。このはんだ合金の引張り強度を改善すれば、電子機器のはんだ付けに充分使用可能となる。本発明者らは、このはんだ合金の引張り強さの改善に Ag や Cu がきわめて有効であることを見いだし本発明を完成させた。

【0009】 本発明は、 Zn 7～10重量%並びに Ag 0.1～3.5重量%および／または Cu 0.1～3重量%、残部 Sn からなることを特徴とする鉛フリーはんだ合金であり、また Zn 7～10重量%並びに Ag 0.1～3.5重量%および／または Cu 0.1～3重量%、さらに Bi 0.2～6重量%、 In 0.5～3重量%のうちから選ばれた1種以上が添加され、残部 Sn からなることを特徴とする鉛フリーはんだ合金であり、さらにまた前記合金には、 P が0.001～1重量%添加されていること特徴とする鉛フリーはんだ合金である。

【0010】

【作用】 本発明では、 $Sn-Pb$ 合金に代わるべく発明したものであるため、溶融温度、即ち液相線温度と固相

線温度はSn-Pb合金の共晶温度である183°C近くにあるようにしてある。本発明で好ましい溶融温度範囲は183°C±30°Cである。この温度範囲であれば、はんだ付け温度を250°C以下とすることができます。電子部品への熱影響を少なくできる。また固相線温度が150°Cよりも下がると、はんだ付け後にはんだ合金が凝固するまでに時間がかかる。その間にはんだ付け部に多少の衝撃や振動が加わった場合、はんだ付け部がひび割れを起こしてしまう。

【0011】はんだの接合強度は、はんだ合金自体の引張り強度と略一致するものであるため、或る程度の引張り強度を有していないなければならない。電子機器のはんだ付け用として必要な引張り強度は5Kgf/mm²以上である。しかしながらはんだ合金は、引張り強度ばかり強くても脆い材料であると衝撃に弱く、はんだ付け後、はんだ付け部に衝撃が加わった場合、容易に剥離してしまうことがある。またはんだ合金をはんだ鉛ではんだ付けする場合、線状にできるもの、即ち塑性加工ができるような伸び率を有しているものでなければならない。脆さがなく、塑性加工が可能なはんだ合金が必要とする伸び率は10%以上である。

【0012】

【実施例】本発明で、Znの添加量が7重量%より少なかったり、10重量%よりも多くなったりすると、本発明が目的とする183°C±30°Cの溶融温度域から外れてしまう。

【0013】Agは機械的強度を改善するとともに、Sn-Zn合金の耐食性を向上させる効果がある。Agは0.1重量%より少ない添加では、これらの効果が現れず、しかるに3.5重量%を越えて添加されると、液相線温度が急激に上昇してしまい、はんだ付け温度が高くなつて電子部品に熱損傷を与えるようになる。

【0014】Cuは機械的強度改善に優れた効果を奏するものであり、また溶融はんだに浸漬してはんだ付けを行う場合、プリント基板の銅箔を溶融はんだ中に拡散することを抑制する効果もある。0.1重量%より少ない添加では、その効果がなく、3重量%を越えるとSn-Cuの金属間化合物が析出し、急激に液相線温度を上昇するとともに、はんだ付け性を阻害するようになる。Sn-Zn合金にCuだけを添加してもよく、またAgとともに添加することもできる。

【0015】Sn-Zn-Ag合金、Sn-Zn-Cu合金、Sn-Zn-Ag-Cu合金にBiやInを添加すると、溶融温度を下げることができる。Biは0.5重量%より少ない添加では溶融温度を下げる効果が現れず、しかるに6重量%を越えて添加すると硬く、脆くなり、はんだ合金を線状にするための塑性加工が困難となるばかりでなく、はんだ付け後にはんだ付け部が容易に剥離するようになってしまう。

【0016】Inは0.5重量%より少ない添加では溶

融温度を下げる効果が現れない。Inは多量に添加すればするほど溶融温度を下げることができるが、非常に高価であり、Inの多量の添加は経済的に好ましいものではない。またInを多量に添加すると本発明が目的とする溶融温度範囲の183°C±30°Cを外れてしまう。従って、Inの最大添加量は6重量%までである。InやBiは、はんだ合金の溶融温度を下げるために添加するものであるが、InやBiをそれぞれ単体で添加したり、同時に添加したりすることもできる。

【0017】Znは非常に酸化しやすい金属であるため、Znを含むはんだ合金を溶融させると、優先的に酸化され、はんだ付け時に多量にZnの酸化物が発生してはんだ付け不良を起こすことがある。そのためZnを含むはんだ合金にPを添加すると、Pは溶融したはんだ合金の表面に薄い膜を形成し、はんだ合金が直接空気と触れるのを妨げて、はんだ合金自体が酸化するのを抑制することができる。Pの添加量は0.001重量%より少ないと酸化抑制の効果が現れず、しかるに1重量%よりも多くなるとはんだ付け性を害するようになる。

【0018】ここで本発明の代表的な実施例について記す。

【0019】○実施例1

Zn 9重量%、Ag 0.2重量%、残部Snからなるはんだ合金は、溶融温度が199~200°Cであり、このはんだ合金を自動はんだ付け装置のはんだ槽に入れ、はんだ合金の温度を240°Cにしてプリント基板のはんだ付けを行つたところ、熱による電子部品の損傷や劣化はなかつた。はんだ合金自体の引張り強度は5.76Kgf/mm²であり、この値は充分電子機器のはんだ付けに使用できるものである。また伸びも62.8%であるため、はんだ付け後の衝撃による剥離の心配がなく、線状の加工も容易となる。

【0020】○実施例2

Zn 9重量%、Ag 0.3重量%、Cu 0.3重量%、In 3重量%、残部Snからなるはんだ合金は、溶融温度が191~209°Cである。はんだ槽でのはんだ付け温度は250°Cであり、電子部品に対する熱影響も少ない。また引張り強度は6.10Kgf/mm²という強い値である。伸びは36.1%と少し下がるが、はんだ付け後の衝撃による剥離や線状加工においては何ら問題のない値である。

【0021】○実施例3

Zn 9重量%、Ag 0.2重量%、Bi 5重量%、P 0.01重量%、残部Snからなるはんだ合金は、はんだ槽で溶融させたとき、実施例1、2よりも酸化物の発生量が少なく、酸化物回収作業が少なくて済むものである。

【0022】実施例および比較例を表1に示す。

【0023】

【表1】

| | | 成 分 | | | | | | | | 溶融温度 | 引張り強度 | 伸び | 備考 |
|-----|----|-----|----|-----|-----|----|----|------|-------|---------|-----------|------|------------|
| | | Sn | Zn | Ag | Cu | Bi | In | P | その他 | (°C) | (kgf/mm²) | (%) | |
| 実施例 | 1 | 強 | 9 | 0.2 | - | - | - | - | - | 199~200 | 6.76 | 62.8 | |
| | 2 | 強 | 9 | 0.3 | 0.3 | - | 3 | - | - | 191~209 | 6.10 | 36.1 | |
| | 3 | 強 | 9 | 0.2 | - | 6 | - | 0.01 | - | 191~200 | 6.32 | 18.4 | |
| | 4 | 強 | 7 | 0.2 | - | 6 | - | - | - | 180~210 | 10.07 | 14.6 | |
| | 5 | 強 | 8 | 0.3 | - | - | 2 | - | - | 196~201 | 6.76 | 33.3 | |
| | 6 | 強 | 8 | 0.3 | - | 3 | 2 | - | - | 181~198 | 8.85 | 25.3 | |
| | 7 | 強 | 9 | 0.2 | 0.2 | 4 | - | - | - | 191~203 | 8.10 | 20.6 | |
| | 8 | 強 | 8 | - | 0.3 | - | 3 | - | - | 191~205 | 7.90 | 35.2 | |
| | 9 | 強 | 9 | - | 0.5 | - | - | - | - | 198~207 | 6.18 | 47.5 | |
| | 10 | 強 | 8 | 0.2 | 0.2 | 3 | 3 | - | - | 181~198 | 8.59 | 31.0 | |
| 比較例 | 12 | 強 | 7 | 0.2 | 0.6 | - | - | - | - | 198~207 | 6.22 | 46.3 | |
| | 1 | 強 | 9 | - | - | - | - | - | - | 198(共晶) | 4.82 | 82.8 | 公知合金 |
| | 2 | 強 | - | 3.5 | - | - | - | - | - | 221(共晶) | 4.60 | 52.0 | 公知合金 |
| | 3 | 強 | - | - | - | - | - | - | Sb5 | 235~240 | 4.20 | 49.6 | 公知合金 |
| | 4 | 強 | - | - | - | 10 | 10 | - | - | 153~240 | 5.50 | 10.1 | 特許- 1178号 |
| | 5 | 強 | - | 5 | 0.2 | 20 | - | - | Ca0.5 | 133~197 | 8.00 | 1.7 | 特許- 40078号 |
| | 8 | 強 | 5 | 2 | - | 14 | - | - | Sb2 | 182~183 | 6.70 | 1.1 | 特許- 51888号 |

【0024】実施例におけるはんだ合金は、はんだ付け温度を250°C以下にすることができるため電子部品への熱影響がなく、また電子部品のはんだ付けに要求される引張り強度と伸びを有している。

【0025】比較例1、2、3は引張り強度が充分でなく、はんだ付け後の信頼性に劣るものである。また比較例3、4は液相線温度が高いため、はんだ付け温度も高くせざるを得ず、電子部品に対する熱損傷が心配される。実施例5、6は伸びが少ないため、はんだ付け後の衝撃による剥離と線状にする塑性加工が問題となる。

【0026】

【発明の効果】以上説明した如く、本発明のはんだ合金は、Sn主成分であるにもかかわらず、溶融温度が183°C±30°Cという従来のSn-Pb共晶合金に近いものであるため、はんだ付け温度も電子部品に熱損傷を与えるほど高くしなくても済むものであり、さらに機械的強度に強いばかりでなく、適當な伸び率を有しているため、はんだ付け後に剥離を起こしにくく、しかも線状加工も容易に行えるという従来のSn主成分の鉛フリーはんだ合金にない優れた特長を有したものである。

フロントページの続き

(72)発明者 岸田 貞雄
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 田口 稔孫
東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属
工業株式会社内

(72)発明者 浅野 省三
東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属
工業株式会社内

(72)発明者 大石 良
東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属
工業株式会社内